Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

Beiträge zur Massanalyse

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Rudolf Müller
aus Breslau

Promotion: 8. November 1933

Breslau 1933

Spezialdruckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, KG., Ohlau i. Schl.

Referent: Professor Dr. Rupp

Korreferent: Professor Dr. Biltz

Examen rigorosum: 1. Februar 1933.

Gedruckt mit Genehmigung
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINER FRAU

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
Experimentelles	
Versuche zur Titerbeständigkeit von n/10-Caporitlösung .	5
Bestimmung der Superoxyde von Magnesium, Zink und Barium	9
Bestimmung von Alkalijodid	11
Bestimmung von Ferrosalzen und Ferrocyaniden . . .	13
Bestimmung von Ameisensäure	16
Bestimmung von Hypophosphiten	18
Bestimmung von Nitriten	19
Bestimmung von Phenol, Thymol und Salicylsäure mit n/10-Caporit oder n/10-Chloramin	20
Zur Bestimmung von o-, m- und p-Kresol	24
Versuche zur Bestimmung von Mangan'' als MnO_2 . . .	25
Zur Bestimmung des Chromi-Ions	29
Zur Bestimmung von Rhodaniden	31
Zur Wasserstoffperoxyd-Bestimmung D.A.B.	32
Zur jodometrischen Persulfat-Bestimmung	33

Einleitung.

Zwei Hypochloritpräparate neuerer Zeit sind Chloramin (Heyden) und Caporit (Griesheim). Ersteres ist p-Toluolsulfonchloramidnatrium, letzteres Kalziumhypochlorit mit Kochsalz auf ca. 65% „aktives Chlor" eingestellt. In der Maßanalyse sind sie als handliche oxydimetrische Agentien brauchbar. K. Jacobs[1]) hat mit beiden eine Reihe neuer titrimetrischer Bestimmungsweisen durchgeführt. Chloramin erwies sich häufig als träger wirkend und ist namentlich überaus H'-empfindlich, also in saurer Lösung von sehr unbeständigem Titer.

Ich setzte diese Untersuchungen fort und sah meine Aufgabe besonders in der Erweiterung des Verwendbarkeitsbereiches der n/10-Caporitlösung.

Experimentelles.

Versuche zur Titerbeständigkeit von n/10-Caporitlösung.

6—6,5 g Caporit zum Liter gelöst entsprechen einer annähernd zehntelnormalen Lösung von „aktivem", also durch Salzsäure entbindbarem Chlor, bzw. durch saure Jodkaliumlösung entbindbarem Jod. Die Lösung ist getrübt durch Kalziumhydroxyd bezw. Kalziumkarbonat. Wie K. Jacobs zeigte, ist sie in diesem Zustande wenig beständig. Der Titer fiel in sechs Monaten etwa auf die Hälfte ab. Die filtrierte Lösung hingegen zeigte in heller Flasche aufbewahrt nach Jahresfrist nur einen Titerrückgang um 16 vom Hundert, in dunkler Flasche aufbewahrt um 4 vom Hundert.

Es wurde vermutet, daß weniger der Kalkniederschlag als vielmehr in ihm enthaltene Verunreinigungen des ursprünglichen Kalksteins den starken Titerschwund der unfiltrierten Caporitlösung verursachen:

$$Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + O_2.$$

[1]) Zur Oxydimetrie mit Caporit und Chloramin. Diss. Breslau 1932.

Zur Prüfung, ob etwa Eisen oder Mangan in Frage kommen, versetzte ich je ½ Liter filtrierte n/10-Caporitlösung mit erbsgroß frisch gefälltem feuchtem Eisenhydroxyd, ferner mit ebensoviel Eisenhydroxyd-Manganhydroxydfällung und kontrollierte den Titerrückgang binnen 10—12 Monaten.

Zusatz von Eisenhydroxyd		Zusatz von Eisen- und Manganhydroxyd	
Datum	Titerabfall	Datum	Titerabfall
1931: 23. IV.	0,0 %	1931: 15. VII.	0,0 %
5. V.	0,76%	24. VII.	0,25%
20. V.	1,80%	3. VIII.	0,51%
17. VI.	3,02%	16. VIII.	2,29%
6. VII.	4,55%	26. X .	4,29%
27. VII.	6,05%	21. XI.	4,92%
29. X.	8,52%	1. XII.	5,18%
1932: 7. I.	9,69%	1932: 7. I.	5,94%
15. II.	10,34%	15. II.	6,70%
9. V.	11,35%	9. V.	9,35%

Die Titerrückgänge in nicht filtrierter Caporitlösung sind weit größer als die obigen. Eine erhebliche Rolle spielt Eisenhydroxyd also nicht. Mangan wirkt eher schützend. Die betreffende Lösung war nach 5—6 Monaten schwach permanganat-rosafarbig.

Chlorat in Caporit: Untersuchungen über die Chlorathaltigkeit von Caporit fehlen. Ich stellte eine solche nach folgendem Prinzip an[2]): Chlorat-Chlor wird nur aus stärkst salzsaurer (zweckmäßigerweise bromkaliumhaltiger) Lösung in kurzer Stehdauer quantitativ entbunden. Sehr verdünnt saure und besonders nur essigsaure Jodkaliumlösung bleibt mit Chlorat längere Zeit ganz ungefärbt, reagiert aber unverzüglich mit Hypochlorit. So ist einerseits Chlorat + Hypochlorit, andererseits Hypochlorit als Einzelkomponente titrierbar.

21,26 ccm n/10-Caporit erforderten
21,70 ccm n/10-Thiosulfat für Chlorat-+Hypochlorit-Chlor,
21,22 „ „ „ Hypochlorit-Chlor,
also 0,48 ccm n/10-Thiosulfat für Chlorat-Chlor, was einem Gehalte von 3,1406 mg ClO_3' in 100 ccm n/10-Caporitlösung entspricht oder 0,5 g Chlorat in 100 g Caporit.

[2]) E. Rupp: Z. anal. Ch. 56 (1917) 580.

Dieser Wert erfuhr binnen Monatsfrist keine merkliche Veränderung. Nachträgliche Chloratbildung in der filtrierten und in dunkler Flasche wohlverschlossen aufbewahrten Caporitlösung nach

$$3\ ClO' = ClO_3' + 2\ Cl'$$

vollzieht sich also jedenfalls nur sehr träge.

Säuerungs-Einfluß: Je 25 ccm n/10-Caporit wurden in bestens schließender Glasstopfenflasche mit Wasser auf 125 bis 150 ccm verdünnt und nach Zugabe von je 5 ccm verdünnter Säure wohlverschlossen im dunklen Schrank stehen gelassen. Nach ½ Stunde bezw. 1 Stunde wurde rasch je 1 g Jodkalium zugegeben, durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat titriert.

Es wurden an Caporit wiedergefunden (Soll: 25 ccm n/10-Lösung = 100%):

mit	Salzsäure	nach	30	Min.	100%,	nach	60	Min. 100%,
„	Schwefelsäure	„	30	„	100%,	„	60	„ 99,9%,
„	Phosphorsäure	„	30	„	100%,	„	60	„ 99,8%,
„	Essigsäure	„	30	„	100%,	„	60	„ 99,8%.

Wurde in analoger Versuchsreihe gleich bei der Säuerung 1 g Bromkalium zugegeben, so daß nicht Chlor, sondern Brom auftritt, so waren die Titrationswerte auch nach einstündiger Stehdauer noch durchweg 100%ig.

Es ergibt sich also: Die Caporitlösung bleibt auch in stark verdünnter saurer Lösung mindestens ½ Stunde, bei Bromkaliumzusatz mindestens 1 Stunde titerfest. D. h. unbeschadet durch den üblichen geringen Chloratgehalt ist n/10-Caporit in solcher Versuchsanordnung wie ex tempore bereitetes n/10-Chlor- oder Brom-Wasser oxydimetrisch verwertbar.

Titerschwund bei Siedehitze: 50 ccm n/10-Caporit wurden mit etwa 80 ccm Wasser verdünnt einer jeweils verschieden langen Siededauer unterworfen. Nach bestimmter Zeit wurde vom Feuer genommen, der Kolben unter fließendem Wasser abgekühlt und nach Zugabe von 1,5 g Jodkalium und Säuerung mit verdünnter Essigsäure das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat gemessen. (1 ccm n/10-Thio = 2,575 mg ClO').

Siededauer	n/10-Thio-Verbrauch			
5 Min.	48,65 ccm	=	97,30%	des Sollwertes
10 „	47,73 „	=	95,46%	„ „
15 „	47,18 „	=	94,36%	„ „
30 „	47,11 „	=	94,22%	„ „

Bei gleicher Versuchsanordnung wie oben, jedoch unter Zusatz verschiedener Mengen Natronlauge (15%) resultierten folgende Ergebnisse, die zeigen, daß in alkalischer Lösung der Titerschwund wesentlich geringer ist und fast unabhängig von der Siededauer.

NaOH (15%)	Siededauer	n/10-Thio-Verbrauch			
2 ccm	10 Min.	49,46 ccm	=	98,92%	des Sollwertes
2 „	20 „	49,34 „	=	98,68%	„ „
5 „	10 „	49,39 „	=	98,78%	„ „
5 „	20 „	49,36 „	=	98,72%	„ „
10 „	20 „	49,41 „	=	98,82%	„ „

Zur Beantwortung der Frage, ob beim Kochen der Caporitlösung nur ein Zerfall des Hypochlorits nach $ClO' = Cl' + O$ oder Uebergang in Chlorat eintritt, wurde mit derselben n/10-Caporitlösung nach stattgehabter Siededauer eine Summenbestimmung von Chlorat + Hypochlorit vorgenommen, die folgendes Ergebnis hatte.

NaOH (15%)	Siededauer	n/10-Thio-Verbrauch
— ccm	— Min.	55,15 ccm
— „	10 „	55,26 „
— „	30 „	55,13 „
5 „	10 „	55,11 „

Hieraus ist ersichtlich, daß der Titerrückgang überwiegend durch Chloratbildung verursacht ist.

Ich habe bei dieser Gelegenheit die beiden üblichen Herstellungsweisen von Liquor Natrii hypochlorosi für pharmazeutisch-medizinische Zwecke auf ihre Zweckmäßigkeit geprüft.

Nach Ergänzungsbuch V zu D.A.B. verfährt man folgendermaßen:

20 Teile Chlorkalk werden mit 100 Teilen Wasser angerührt und diese Mischung mit einer Lösung von 25 Teilen Na-

triumsulfat in 500 Teilen Wasser versetzt. Nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit abgehoben.

Nach älterer, noch immer gebrauchter Vorschrift wird statt Glaubersalz eine gleiche Menge Kristallsoda verwendet und heiß gefällt, um einen dichten, gut absitzenden Kalziumkarbonat-Niederschlag zu erhalten. Prinzipiell ist die Kaltfällung richtiger, da zu erwarten ist, daß hierbei weniger Hypochlorit zu Chlorat wird.

$$3\ ClO' = 1\ ClO_3' + 2\ Cl'$$

Zur experimentellen Prüfung dessen habe ich nach beiden Vorschriften hergestellte Lösungen auf ihren Hypochlorit- und Chloratgehalt geprüft.

20 ccm der auf kaltem Wege bereiteten Lösung enthielten 87,37 mg ClO' und 16,414 mg ClO_3'. Bei Heißfällung (ca. 80°) betrug der entsprechende Gehalt in 20 ccm 84,41 mg ClO' und 17,805 mg ClO_3'. Setzt man den Hypochlorit-Gehalt der nach Ergänzungsband bereiteten Lösung gleich 100, so ist er in der heißgefällten Lösung nur 96,61, also um ca. 4 vom Hundert niedriger.

Der Befund bestätigt die oben geäußerte Vermutung.

Bestimmung der Superoxyde von Magnesium, Zink und Barium.

Wasserstoffperoxyd ist (mit oder ohne Alkalizusatz) sehr rasch nach

$$H_2O_2 + (OCl)' = H_2O + Cl' + O_2$$

bestimmbar. Der Caporit-Ueberschuß wird alsbald nach KJ-Säurezusatz mit Thiosulfat gemessen (Jacobs l. c.). Chloramin reagiert viel träger und nur bei Abwesenheit von Alkali quantitativ im Sinne obiger Gleichung.

Ich habe das Caporitverfahren auf die pharmazeutisch gebrauchten Superoxyde von Magnesium, Zink und Barium übertragen. Dieselben reagieren direkt so gut wie gar nicht mit Caporit. Man muß sie also in stark verdünnter Säure auflösen

$$Me^{II}O_2 + 2\ H^{\cdot} = Me^{\cdot\cdot} + H_2O_2$$

und verfährt dann wie bei Wasserstoffperoxyd weiter.

Magnesiumsuperoxyd: $1\ MgO_2 = 1\ O$
2,816 mg = 1 ccm n/10-Caporit.

Substanz	gelöst in	NaOH 15%ig	n/10-Caporit-Verbrauch	%-Gehalt
0,1190 g	5 ccm HCl d.	5 ccm	9,98 ccm	23,62%
0,1971 g	5 „ „	5 „	16,56 „	23,66%
0,2029 g	5 „ „	5 „	16,66 „	23,12%
0,2007 g	5 „ „	0 „	16,56 „	23,23%
0,1504 g	5 „ H_2SO_4 d.	0 „	12,44 „	23,29%
0,1541 g	5 „ H_3PO_4 d.	0 „	12,74 „	23,28%
0,1563 g	5 „ „	5 „	12,94 „	23,31%

Soll nach Kontrollanalyse 23,27%.

Als geeignetste Bestimmungsvorschrift ergibt sich: 0,1 bis 0,2 g Magnesiumsuperoxydpräparat werden genau gewogen und in 30—50 ccm Wasser nebst 5 ccm verdünnter Schwefel- oder Phosphorsäure gelöst. Dann macht man alkalisch und fügt 25 ccm n/10-Caporit hinzu. Nach kräftigem Umschütteln wird der Caporit-Ueberschuß durch Zugabe von ½ g Jodkalium und Säuerung als Jod mit n/10-Thiosulfat gemessen.

Zinksuperoxyd: 1 ZnO_2 = 1 O

4,869 mg ZnO_2 = 1 ccm n/10-Caporit.

0,1 g Zinksuperoxyd, genau gewogen, wurde in 5—10 ccm verdünnter Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure gelöst. Die Lösung wurde mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und mit 25 ccm n/10-Caporit versetzt. Nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Natronlauge (15%) kann, sobald die Gasentwicklung beendet ist, der Caporit-Ueberschuß durch Zugabe von ½ g Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods gemessen werden.

Substanz	gelöst in	NaOH 15%	n/10-Caporit-Verbrauch	gefd. ZnO_2
0,1047 g	5 ccm HCl dil.	5 ccm	9,72 ccm	45,20%
0,1151 g	5 „ „ „	5 „	10,74 „	45,43%
0,1121 g	5 „ „ „	5 „	10,48 „	45,52%
0,1051 g	5 „ „ „	10 „	9,97 „	46,19%
0,1129 g	5 „ H_2SO_4 d.	0 „	10,74 „	46,32%
0,1076 g	5 „ „ „	10 „	10,12 „	45,79%
0,1151 g	5 „ H_3PO_4	0 „	10,84 „	45,86%
0,1088 g	5 „ „	5 „	10,32 „	46,18%
0,1185 g	10 „ „	5 „	11,19 „	45,98%

Soll nach Kontrollanalyse 45,35—45,37%.

Bariumsuperoxyd: 1 BaO_2 = 1 O

8,468 mg BaO_2 = 1 ccm n/10-Caporit.

Die salzsaure Substanzlösung ist mit Wasser stark zu verdünnen, damit sie nach der Alkalisierung klar bleibt. Auftretende Baryttrübungen beeinträchtigten die Konstanz der Befunde.

Vorschrift: 0,2 g Bariumsuperoxyd werden mit etwa 200 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Salzsäure (D.A.B.) übergossen. Nach völliger Lösung gibt man 10 ccm Natronlauge D.A.B. hinzu und pipettiert unter Umschwenken in die klar bleibende, alkalisch reagierende Lösung 25 ccm n/10-Caporit. Man schüttelt durch, bis sich keine Sauerstoff-Perlung mehr bemerkbar macht, gibt sodann ½ g Jodkalium zu, säuert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat.

Substanz	n/10-Caporit-Verbrauch	gefunden BaO_2
0,2 g	17,4 ccm	73,67%
0,2 g	17,3 ccm	73,25%
0,2 g	17,35 ccm	73,46%
0,2 g	17,4 ccm	73,67%
0,25 g	21,8 ccm	73,84%
0,25 g	21,9 ccm	74,18%

Soll nach jodometrischer Kontrollanalyse 73,67% BaO_2.

Bestimmung von Alkalijodid.

E. Schulek[3]) bestimmt Jodid als Jodat nach Oxydation mit Natriumhypobromit. Störender Ueberschuß des letzteren wird in eleganter Weise durch Phenolwasser entfernt. Ich stellte fest, daß wie Hypobromit auch Caporit verwendbar ist. Nach

$2\ KJ + 3\ Ca(OCl)_2 = 2\ KJO_3 + 3\ CaCl_2$

$2\ KJO_3 + 10\ KJ + 12\ HCl = 12\ KCl + 6\ H_2O + 12\ J$

sind $2\ KJ = 2\ KJO_3 = 12\ J$

2,767 mg KJ = 1 ccm n/10-Thiosulfat.

Als Versuchsmaterial diente eine 0,25%ige Jodkalium-

[3]) Z. anal. Ch. 66 (1925) 164.

lösung; Kontrollwert nach Schulek 20 ccm = 18,07 ccm n/10-Thio.

20 ccm Jodkaliumlösung wurden mit 25 ccm n/10-Caporit gemischt, nach verschieden langer Stehdauer mit 5—10 ccm 5%igem Phenolwasser versetzt und nach Zugabe von 2 Tropfen Methylorange durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure neutralisiert. Dann wurde sogleich ½ g Jodkalium zugesetzt und nach Zugabe von 5 ccm Phosphorsäure (25%) das ausgeschiedene Jod gemessen.

Stehdauer	Verbrauch n/10-Thio	Soll: 18,07 ccm = 100%
5 Min.	18,09 ccm	100,11%
10 „	18,05 „	99,89%
25 „	18,08 „	100,06%

Ein Versuch, die auch bei Anwendung von Hypobromit nötige Neutralisation einzusparen und nach dem Phenolwasser sogleich Jodkalium und Phosphorsäure zuzusetzen, ergab weniger konstante und etwas zu niedrige Werte. Verdünnte Schwefelsäure ist ein besserer Neutralisator als Salzsäure, mit der die austitrierten Proben ziemlich rasch nachbläuen.

Auch bei Anwesenheit von Bromid und Chlorid kann dieses Verfahren Anwendung finden, wie folgende Versuchsreihe beweist: Ein 50 mg Jodkalium enthaltendes Lösungsvolumen wurde mit Zusatz verschiedener Mengen Bromkalium und Chlornatrium wie oben behandelt.

Zusatz	n/10-Thio-Verbrauch	Soll: 18,07 ccm = 100%
25 mg KBr	18,06 ccm	99,95%
50 „ „	18,09 „	100,11%
100 „ „	18,08 „	100,06%
500 „ „	18,12 „	100,27%
25 „ NaCl	18,07 „	100 %
50 „ „	18,10 „	100,17%
100 „ „	18,08 „	100,06%
500 „ „	18,12 „	100,27%

Bestimmungsvorschrift: Ein bis ca. 50 mg Jodkalium enthaltendes Lösungsvolumen wird mit etwa 25 ccm n/10-Caporit gemischt. Nach 5—10 Minuten wird 5—10 ccm 5%iges Phenolwasser zugesetzt, kräftig umgeschüttelt und nach 1—2 Minuten nach Zugabe von 2 Tropfen Methylorange mit verdünnter Schwefelsäure bis zur eben auftretenden Rö-

tung tropfenweise versetzt. In der Reaktionsflüssigkeit werden sogleich 0,3—0,5 g Jodkalium in Lösung gebracht und nach Zugabe von 5 ccm Phosphorsäure (25%) das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat gemessen. (1 ccm n/10-Thiosulfat = 2,767 mg KJ.).

Bestimmung von Ferrosalzen und Ferrocyaniden.

Ferro-Ion ist durch alkalische Jodlösung sehr rasch und präzis oxydierbar. Jod-Ueberschuß wird nach Säuerung mit Phosphorsäure (oder Oxalsäure) zurückgemessen, deren komplexe Ferriverbindungen inaktiv gegen Jodion sind[4]).

Ich verfuhr analog mit Caporit und einer Ferrosulfatlösung, die nach Kontrollanalyse 1,2017 g $Fe^{\cdot\cdot}$ in 100 ccm enthielt.

1 Fe = 1 $Fe(OH)_2$ = 1 $Fe(OH)_3$ = ½ $(ClO)'$ = 1 Thio
5,584 mg $Fe^{\cdot\cdot}$ = 1 ccm n/10-Caporit

25 bzw. 50 ccm n/10-Caporit wurden mit etwa 60 ccm Wasser verdünnt, mit wechselnden Mengen Soda (krist.) bzw. Natronlauge alkalisiert und unter Umschwenken mit 5 bzw. 10 ccm Ferrosalzlösung versetzt. Nach 3—5 Minuten wurde mit 10 ccm Phosphorsäure (25%) der Niederschlag in Lösung gebracht, ½ g Jodkalium zugesetzt und das ausgeschiedene Jod titriert.

Alkalizusatz	n/10-Caporit-Verbrauch	Soll: 10,76 bzw. 21,41 ccm = 100%
5 ccm NaOH (15%)	10,20 bzw. 20,72 ccm	94,80 bzw. 96,78%
2 „ „ „	10,22 „ 21,55 „	94,98 „ 100,65%
1 „ „ „	10,91 „ 22,17 „	101,39 „ 103,55%
— — — — —	11,56 „ 22,56 „	107,44 „ 105,37%
1 g Soda	11,04 „ 21,75 „	102,61 „ 101,59%
2 g „	10,76 „ 21,50 „	100 „ 100,42%
2 g „	10,72 „ „	99,63 „
3 g „	10,69 „ 21,51 „	99,35 „ 100,47%
3 g „	10,75 „ 43,22 „	99,91 „ 100,93%
3 g „	43,00 „	100,42%

[4]) Rupp und Horn, Arch. d. Ph. 244, 571.

Das Verfahren ist praktisch untauglich. Die Ergebnisse sind allzu abhängig vom Alkalitätsgrad der Lösungen.

Versuche bei gleicher Anordnung, jedoch mit Vorgabe von Jodkalium hatten keinen Erfolg. Ebenso wurden bei Zugabe der Ferrosalzlösung zu phosphorsaurer Caporitlösung und Reaktionsdauer bis zu einer Stunde völlig undiskutable Werte gefunden. Sie lagen im Durchschnitt rund 5% über dem Sollwert.

Brauchbar gestaltet sich dagegen das Verfahren, wenn man folgendermaßen verfährt:

10 bzw. 20 ccm der Ferrosalzlösung, mit 100 ccm Wasser verdünnt, werden mit 10 bzw. 15 ccm Phosphorsäure und etwa 2 g Bromkalium versetzt. Dann läßt man 25 bzw. 50 ccm n/10-Caporit zufließen und verschließt. Nach 5—10 Minuten wird durch Zugabe von 0,5—1 g Jodkalium und Titration mit n/10-Thiosulfat der Caporit-Verbrauch bestimmt. — 1 ccm n/10-Caporit = 5,584 mg $Fe^{\cdot\cdot}$.

KBr.	Stehdauer	n/10-Caporit-Verbrauch	Soll: 10,84 bezw. 21,68 ccm = 100%
— —	60 Min.	11,82 ccm	109,04%
0,5 g	20 „	11,09 „	102,3 %
0,5 g	30 „	11,02 „	101,66%
1 g	60 „	10,83 „	99,91%
1 g	15 „	10,84 „	100 %
1 g	10 „	10,89 „	100,46%
2 g	1 „	21,69 „	100,05%
2 g	5 „	21,67 „	99,95%
2 g	10 „	21,74 „	100,28%
2 g	30 „	21,64 „	99,82%
5 g	10 „	21,68 „	100 %

Kaliumferrocyanid: In dem reversiblen Prozeß

$$FeCy_6'''' + J \rightleftharpoons FeCy_6''' + J'$$

ist das Gleichgewicht sowohl total nach rechts wie nach links verschiebbar. Bei hoher $H^{\cdot}$-Konzentration, d. h. aus stark saurer Jodkaliumlösung ist die Jodentbindung aus Ferricyanid

quantitativ[5]). In Ferrocyanidlösung mit H'-abfangenden Zusätzen, am besten Natriumkaliumtartrat, verläuft die Jodbindung quantitativ[6]). Allerdings nur träge; die Reaktionsfrist mit überschüssiger Jodlösung und Natriumkaliumtartrat ist auf 1 Stunde anzusetzen.

Aus meinen zahlreichen Bestimmungsversuchen mit n/10-Caporit seien jene wiedergegeben, die erweisen, daß Jod im Entstehungszustand so viel rascher wirkt, daß der Jod-Ueberschuß unverzüglich austitriert werden kann.

Die geeignete Säure — hinlänglich stark zur Jodentbindung aus Caporit + Kaliumjodid, aber doch zu H'-schwach für sofort merkliche Reaktionsreversion — ist Phosphorsäure in mäßiger Menge.

$2\ FeCy_6'''' = 1\ ClO' = 2\ J = 2$ Thio
0,02118 g $FeCy_6'''' = 1$ ccm n/10-Caporit

Versuchslösung: Kaliumferrocyanid 4,362%ig gemäß Kontrollbestimmung.

Versuchsreihe: 10 bzw. 20 ccm nebst 25 ccm n/10-Caporit mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt, eine Lösung von 0,5—0,6 g Jodkalium in wenig Wasser und 5 ccm Phosphorsäure (25%ig) hinzugefügt und alsbald nach dem Umschwenken das überschüssige Jod mit n/10-Thiosulfat titriert.

K_4FeCy_6	n/10-Caporit-Verbrauch	Soll: 10,33 bezw. 20,66 ccm = 100%
10 ccm	10,32 ccm	99,91%
10 „	10,33 „	100 %
10 „	10,34 „	100,1 %
20 „	20,67 „	100,05%
20 „	20,70 „	100,19%

Obige Versuchsanordnung ist hiernach endgültig. Auf 25 ccm n/10-Caporit kann eine bis zu 0,2 g Ferrocyan-Ion enthaltende Substanzmenge angewendet werden. Wesentlich ist, daß die Thiosulfatbürette zu sofortiger Titration nach Zugabe der phosphorsauren Jodkaliumlösung bereitsteht. Ein Verzug von 5 Minuten machte die Werte um 3 vom Hundert rück-

[5]) Kolthoff, Die Maßanalyse II, 409.
[6]) Rupp, Chemiker-Zeitung 1909, 3.

läufig. Saure Caporitlösung als solche (ohne KJ-Zusatz) wirkt zu heftig und greift den Eisencyankomplex an. Die Befunde fallen viel zu hoch aus.

Bestimmung von Ameisensäure.

Ueber die Bestimmbarkeit von Ameisensäurealdehyd mit Caporit hat K. Jacobs (1. c.) berichtet. Die Lösung muß alkalisch sein und Jodkalium enthalten. So hat wie mit alkalischer Jodlösung nach Romijn[7]) (aber mit Einsparung von Jod) binnen 10 Minuten Oxydation zu Formiat statt, die auch bei längerer Einwirkungsdauer nicht weiterschreitet. Dagegen konnte ich feststellen, daß sich in alkalifreier bzw. schwach saurer Lösung die Ameisensäure zu Kohlensäure abbauen läßt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion des Säuregrades. So wurden z. B. mit 25 ccm n/10-Caporit von 31,534 mg Ameisensäure nach 18-stündiger Reaktionsfrist gefunden:

100	% bei	Säuerung	mit	0,5	ccm	10%iger	Salzsäure	
99,41%	„	„	„	3	„	„	„	„
74,7 %	„	„	„	5	„	„	„	„
62,17%	„	„	„	10	„	„	„	„
80,19%	„	„	„	0,5	„	20%iger	Schwefelsäure	
45,23%	„	„	„	5	„	„	„	„

Schwache Säuren wie Essigsäure oder Phosphorsäure gaben in keiner Konzentration innerhalb 18 Stunden Werte über ca. 80%.

Man sieht, der optimale Säuerungsgrad liegt innerhalb sehr enger Grenzen. Ich konnte diesen schließlich sehr bequem durch Vorgabe von etwas Bromkalium herstellen, worauf das Caporit-Formiat-Gemisch eben bis zur Brom-Entbindung gesäuert wird.

$$(ClO)' + 2\ H' + 2\ Br' = 2\ Br + Cl' + H_2O$$

25 ccm n/10-Caporit und 10 ccm Ameisensäurelösung wurden auf etwa 150 ccm verdünnt, mit 0,1—1 g Bromkalium versetzt und nach dessen Lösung so lange mit verdünnter Säure

[7]) Z. anal. Chem. 36, 18.

betropft, bis nach jedesmaligem Umschwenken die an der Einfallstelle auftretende Brom-Gelbfärbung bestehen blieb. Nach ½ Stunde Stehdauer im Dunkeln wurde nach Zugabe von 1 g Jodkalium, kräftigem Umschütteln und Säuerung mit verdünnter Salzsäure das ausgeschiedene Jod gemessen.

1 HCOOH = 1 H_2CO_3 = 1 O = 7 Thio

2,3 mg Ameisensäure = 1 ccm n/10-Caporit.

Versuchslösung: Ameisensäure etwa 0,3%ig; nach bromometrischem Kontrolltiter[8]) 10 ccm = 31,534 mg HCOOH = 13,71 ccm n/10-Thio.

KBr	Säure	gef. % des Sollwertes
0,1 g	verd. Schwefelsäure	100,1 %
0,5 g	„ „ „	99,78%
1,0 g	„ „ „	100 %
0,1 g	„ Salzsäure	100,1 %
0,5 g	„ „	99,78%
1,0 g	„ „	100,6 %
0,1 g	Phosphorsäure 25%	100,1 %
0,5 g	„ „	99,78%
0,1 g	Essigsäure 30%	103,1 %
0,5 g	„ „	99,78%

Bei Phosphorsäure und Essigsäure ist die Bromentbindung träge. Diese empfehlen sich also nicht. Die Verkürzbarkeit der Reaktionsfrist auf ½ Stunde war überraschend.

Analog angesetzte Versuche ohne Zusatz von Bromkalium, aber mit derselben Säuremenge wie oben und mit gleicher 30 Minuten-Stehdauer erbrachten bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure nur 4,75%, von verdünnter Salzsäure nur 26,1% des Ameisensäure-Sollwertes. Das Bromkalium dient also nicht nur als Indikator, sondern wirkt auch durch das in Freiheit gesetzte Brom überaus aktivierend. Die Reaktionsdauer kann auf diese Weise von etwa 15 Stunden der bromometrischen Bestimmungsweise auf eine halbe Stunde herabgesetzt werden.

[8]) Rupp und Mäder, Pharmaz. Ztg. 1912, 825.

Die Bestimmungsvorschrift lautet also:
25 ccm n/10-Caporit und ein bis 25 mg HCOOH enthaltendes Lösungsvolumen werden in einer geräumigen Glasstopfenflasche auf etwa 150 ccm verdünnt und mit 0,1—0,3 g Bromkalium versetzt. Nach dessen Lösung wird solange verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zugetropft, bis nach jedesmaligem Umschwenken die an der Einfallstelle des Tropfens auftretende Brom-Gelbfärbung bestehen bleibt. Nach 30 Minuten Stehdauer im Dunkeln werden nach vorsichtiger Lüftung des Stopfens rasch 1 g Jodkalium und nach Umschütteln 5—10 ccm verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zugefügt. Das ausgeschiedene Jod wird mit n/10-Thiosulfat gemessen und die gefundene Anzahl Kubikzentimeter von der vorgelegten n/10-Caporitmenge in Abzug gebracht. (1 ccm n/10-Caporit = 0,0023 g Ameisensäure.)

Bestimmung von Hypophosphiten.

Die pharmazeutisch interessierende Gehaltsbestimmung von Kalziumhypophosphitpräparaten erfordert mit n/10-Jodlösung[9]) eine 18-stündige Reaktionsdauer, mit saurer Bromat-Bromidlösung[10]) halbstündige Oxydationsfrist. Eine weitere Beschleunigung suchte K. Jacobs (l. c.) mit n/10-Caporit und n/10-Chloramin zu erreichen. Letzteres versagte ganz, da es in neutraler Lösung inaktiv und nicht ohne Titerschwund säuerbar ist. Auch Caporit wird abgelehnt, weil neutral unwirksam, in borsaurer Lösung zwanzigstündige Reaktionsfrist brauchend.

Ich fand nun, daß bei Haltung auf ganz bestimmter Säurestufe, die durch etwas Bromkalium indiziert wird, die Oxydation zu Phosphorsäure innerhalb 5, spätestens 10 Minuten quantitativ abläuft.

$$1\ Ca(H_2PO_2)_2 + 4\ O = Ca(H_2PO_4)_2$$
$$1\ Ca(H_2PO_2)_2 = 4\ O = 8\ Thio$$
$$\left.\begin{array}{l} 2{,}1267\ mg\ Ca(H_2PO_2)_2 \\ 1{,}6259\ mg\ H_2PO_2' \end{array}\right\} = 1\ ccm\ n/10\text{-}Caporit.$$

Versuchslösung: Kalziumhypophosphit 0,3%ig. 10 ccm

---

[9]) Rupp, Arch. d. Ph. 240, 663.
[10]) Rupp und Kroll, Arch. d. Ph. 249, 493.

gleich 14,17—14,18 ccm n/10-Thio laut bromometrischem Kontrolltiter.

Ausführung: 20 bzw. 25 bzw. 50 ccm n/10-Caporit und 5 bzw. 10 bzw. 20 ccm der Versuchslösung wurden auf etwa 100 ccm verdünnt. Nach Auflösen von 0,2 g Bromkalium wurde tropfenweise verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis nach jedesmaligem Umschwenken die an der Einfallstelle des Tropfens auftretende Brom-Gelbfärbung bestehen blieb. Nach verschieden langer Stehdauer im Dunkeln wurde der Caporit-Ueberschuß zurückgemessen.

Versuchslösung	Stehdauer	Caporit-Verbrauch	Soll = 100%
5 ccm	0 Min.	1,64 ccm	23,13%
5 „	5 „	7,06 „	99,58%
5 „	10 „	7,09 „	100 %
10 „	5 „	14,10 „	99,51%
10 „	10 „	14,18 „	100,07%
10 „	30 „	14,18 „	100,07%
20 „	5 „	28,40 „	100,18%
20 „	10 „	28,43 „	100,28%

Für 50 ccm n/10-Caporit können bis zu 0,04 g Hypophosphit-Ion in Anwendung genommen werden.

Bestimmung von Nitriten.

Alkalinitrit ist nach Rupp und Lehmann[11]) sehr präzis mit Brom bzw. saurer Kaliumbromat-bromidlösung titrierbar. Man läßt mit einem Ueberschuß hiervon ½ Stunde lang stehen und mißt dann nach Jodkaliumzusatz mit Thiosulfat zurück.

Weit rascher, also mit erheblichem Zeitgewinn, wirkt gesäuerte Caporitlösung. Neutrale bzw. alkalische Hypochloritlösung erwies sich als inaktiv.

$$1\ HNO_2 = 1\ HClO = 2\ \text{Thiosulfat}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2{,}35\ \text{mg}\ HNO_2 \\ 2{,}3\ \text{mg}\ NO_2' \\ 3{.}45\ \text{mg}\ NaNO_2 \end{array}\right\} = 1\ \text{ccm n/10-Caporit}$$

[11]) Arch. d. Ph. 249 (1911) 214.

Als Versuchsmaterial diente eine 0,5%ige Natriumnitritlösung mit bromometrisch kontrolliertem Titer.

10 ccm Nitritlösung wurden mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt, 25 ccm n/10-Caporit hinzupipettiert, mit wechselnden Mengen Säure versetzt, sofort gut verschlossen beiseite gestellt. Nach verschieden langer Stehdauer im Dunkeln wurde rasch ½ g Jodkalium zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat gemessen.

Säure	Stehdauer	n/10 Caporit-Verbrauch	Soll: 7,04 bezw. 14,03 ccm = 100%
verd. Salzsäure	0 Min.	7,01 ccm	99,58%
„ „ „	10 „	14,05 „	100,14%
verd. Schwefelsäure	0 „	7,05 „	100,14%
„ „ „	0 „	14,00 „	99,79%
„ „ „	5 „	14,04 „	100,07%
Phosphors. (25%)	0 „	14,04 „	100,07%

Die Umsetzung geht also momentan vor sich.

Bestimmungsvorschrift: Ein bis zu 25 mg NO_2' enthaltendes auf ca. 75 ccm verdünntes Lösungsvolumen und 25 ccm n/10-Caporit werden mit etwa 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach ½—1 Minute gibt man zur Rückmessung überschüssigen Caporits ½ g Jodkalium hinzu, schüttelt kräftig durch und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat. — 1 ccm n/10-Caporit = 2,3 mg NO_2'.

Bestimmung von Phenol, Thymol und Salicylsäure mit n/10-Caporit oder n/10-Chloramin.

Phenol: Nach Th. Chandelon[12]) ist Phenol mit alkalischer Hypochloritlösung über das Mono- und Di-Chlorierungsprodukt schließlich bis zu Trichlorphenol halogenierbar. Angaben über den offenbar recht verwickelten Reaktionsablauf werden nicht gemacht. Ich ging in einer Versuchsreihe mit Caporit (s. u.) dem quantitativen Verlauf nach und fand, daß nach etwa 24-stündiger Einwirkungsdauer um 100 herum liegende Werte resultieren — bezogen auf 1 Phenol = 1 Tri-

[12]) Berl. Ber. 16 (1883) 1749.

chlorphenol = 6 Cl. Alkalizusatz wirkt hemmend. Quantitativ-analytisch ist die Reaktion unbrauchbar.

Man kann sich aber der n/10-Caporitlösung zur Bestimmung des Phenols als Tribromphenol bedienen.

3 ClO' = 6 Br = 1 Phenol

1,567 mg Phenol = 1 ccm n/10-Caporit.

Die Versuchslösung enthielt laut bromatometrischer Kontrollanalyse 1,5325 g Phenol im Liter. 20 ccm derselben wurden mit etwa 50 ccm Wasser, 1 g Bromkalium und 10 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Dann pipettierte ich 25 ccm n/10-Caporit hinzu, schwenkte kurze Zeit sanft um, fügte ½ g Jodkalium zu und titrierte mit n/10-Thiosulfat.

Der n/10-Caporit-Verbrauch betrug in einer Reihe von 10 Versuchen 19,68—19,73 ccm = 99,9—100,15% des Sollwertes.

In genau derselben Weise verfuhr ich auch mit Anwendung von hierfür noch nicht versuchtem n/10-Chloramin an Stelle von Caporit. Die Befunde waren gleich gut — 100—100,3% des Sollwertes.

Es ist wesentlich, die angegebene Zusatzfolge der Agentien einzuhalten. Wo Caporit Gelegenheit hat, direkt mit Phenol zu reagieren, leidet unter Umständen die Präzision der Befunde.

Zusammenfassung: Eine bis zu 20 mg Phenol enthaltende Substanzmenge wird mit 10—12 ccm offizineller verdünnter Schwefelsäure, 1—1,5 g Bromkalium und Wasser auf ca. 100 ccm gebracht. Dazu läßt man 25 ccm n/10-Caporit oder n/10-Chloramin fließen, spült den Flaschenhals rasch nach und verschließt sogleich. Man schwenkt öfters um, bis die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit völlig klar geworden ist, fügt nach vorsichtigem Lüften des Stopfens ½ g Jodkalium zu und mißt das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat. Die Anzahl ccm n/10-Thiosulfat ist von der Menge der vorgelegten Kubikzentimeter n/10-Lösung in Abzug zu bringen. 1 ccm n/10-Caporit = 1 ccm n/10-Chloramin = 1,567 mg Phenol.

Versuchsreihe zur direkten Reaktion von Phenol und Caporit: 10 bzw. 20 ccm obiger Phenollösung wurden mit 25 ccm n/10-Caporit in verschieden stark alkalischem Medium angesetzt. Nach gewisser Stehdauer wurde mit Jodkalium-Salzsäure gesäuert und titriert:

Alkalizusatz	Stehdauer	n/10-Caporit-Verbrauch	Soll: 9,85 bzw. 19,70 ccm = 100%
—	2 Std.	8,70 ccm	88,32%
—	24 „	9,94 „	100,9 %
—	24 „	9,85 „	100 %
—	48 „	10,46 „	106,2 %
—	24 „	18,18 „	92,28%
5 ccm NaOH (15%)	24 „	6,12 „	62,13%
10 „ NaOH (15%)	24 „	6,32 „	64,16%
5 „ NaOH (15%)	48 „	7,16 „	72,69%
3 „ NaOH (15%)	48 „	7,22 „	73,30%
10 „ NaOH (15%)	48 „	6,26 „	63,55%
10 „ NaOH (15%)	24 „	18,37 „	93,25%
1 g Soda crist.	20 „	19,12 „	97,05%
3 g Soda crist.	20 „	20,40 „	103,6 %

Da der Reaktionsverlauf allzu abhängig vom Alkalitätsgrad ist, kommt er als Grundlage einer Bestimmungsweise für Phenol nicht in Betracht.

Thymol: Nach 1 Thymol + 4 Br = 1 Dibromthymol entsprechen 3,7527 mg Thymol = 1 ccm n/10-Caporit bzw. Thio.

Eine bis 0,08 g Thymol betragende Substanzmenge wird in sehr verdünnter Natronlauge (2 ccm 15%ige Lauge + 20 ccm Wasser) gelöst und mit 1 g Bromkalium und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. In die nach dem Ansäuern trübgewordene Lösung pipettiert man unter sanftem Schwenken 25 ccm n/10-Caporit und verschließt sogleich. Nach etwa 1 Minute gibt man noch 1 g Jodkalium hinzu, schüttelt durch und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat. Zweckmäßigerweise setzt man am Ende der Titration einige Tropfen Chloroform hinzu, um das in dem Bromthymol-Niederschlage eingeschlossene Jod zu erfassen.

Angewandt Thymol		Säure	Bromierungsdauer	n/10-Caporit-Verbrauch	% Thymol
0,05	g	30 ccm verd. Schwefelsäure	1/2 Min.	13,3 ccm	99,82%
„	„	„ „ „	1 „	13,3 „	99,82 „
„	„	„ „ „	5 „	13,55 „	101,7 „
„	„	„ „ „	10 „	13,55 „	101,7 „
„	„	„ „ „	60 „	14,05 „	105,4 „
„	„	„ „ „	1 Tag	15,4 „	115,6 „
0,0625	„	„ „ „	1/4 Min.	16,6 „	99,67 „
„	„	„ „ „	1 „	16,6 „	99,67 „
0,06485	„	„ „ „	1/2 „	17,25 „	99,82 „
„	„	„ „ „	2 „	17,25 „	99,82 „
0,0625	„	10 ccm verd. Salzsäure	5 „	16,8 „	100,9 „
0,06485	„	„ „ „	5 „	17,5 „	101,2 „

Bei Verwendung von n/10-Chloramin an Stelle von n/10-Caporit wurden bei gleicher Versuchsanordnung (Reaktionsfrist bis zu 1 Stunde) Werte von 99,78—104,8% erhalten. Wurde die Reaktionsdauer auf 24 Stunden ausgedehnt, so lagen die Werte 10—15% über dem Sollwert.

Salicylsäure: Die zweckmäßigste Versuchsanordnung und deren Genauigkeitsgrad erhellen aus nachstehender Bestimmungsreihe mit 0,5%iger Natriumsalicylat-Lösung. 10 ccm laut bromatometrischer Kontrollanalyse = 17,67 ccm n/10-Thiosulfat bzw. n/10-Caporit.

1 Salicylsäure = 1 Tribromsalicylsäure = 6 Br.
2,301 mg Salicylsäure = 1 ccm n /10-Thio bzw. n/10-Caporit.

In 5 bzw. 10 ccm Salicylatlösung, verdünnt mit etwa 50 ccm Wasser, wurden 1—1,5 g Bromkalium gelöst, dann 10—15 ccm verdünnter Schwefelsäure und schließlich 25 bzw. 50 ccm n/10-Caporit zufließen gelassen. Nach schnellem Nachspülen des Flaschenhalses und Verschließen der Flasche wurde geschüttelt, bis sich der augenblicklich entstandene weiße Niederschlag flockig zusammenballte. Nach vorsichtigem Lüften des Stopfens wurde sodann rasch ½ g Jodkalium zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat gemessen.

n/10-Caporit-Verbrauch	Soll: 8,83 bezw. 17,67 ccm = 100%
8,79 ccm	99,55%
8,81 „	99,78%
8,87 „	100,45%
17,64 „	99,83%
17,59 „	99,55%
17,69 „	100,11%

Mit n/10-Chloramin an Stelle von n/10-Caporit auf gleiche Weise durchgeführte Bestimmungen ergaben 99,85—100,1% des Sollwertes.

Zur Bestimmung von o-, m-, und p-Kresol.

Bei Bromierung der Kresole hatten H. Ditz und F. Cedivoda[13]) festgestellt, daß deren Brom-Aufnahmevermögen verschieden ist. m-Kresol bildet ein Trisubstitutionsprodukt und kann als solches quantitativ erfaßt werden. o- und p-Kresol nehmen zunächst jedoch nur 2 Atome Brom auf. Die Aufnahme eines dritten Bromatoms ist unvollständig und abhängig von der Einwirkungsdauer. Ebenso fanden P. Danckwortt und G. Siebler[14]), daß m-Kresol bereits nach ¼-stündiger Bromierung als Tribromkresol vorliegt, während bei o- und p-Kresol die Aufnahme von 3 Atomen Brom eine 72-stündige Reaktionsdauer beansprucht.

Eigene Versuche bestätigten diese Beobachtungen. Um jedoch die tagelange Bromierungsdauer bei o- und p-Kresol zu umgehen, wurde versucht, nur das Disubstitutionsprodukt quantitativ zu erfassen. Dies gelingt, wenn man in stark saurer Lösung bei nur geringem Brom-Ueberschuß die Einwirkungsdauer des freien Broms auf 10—30 Sekunden beschränkt und den Brom-Ueberschuß sogleich durch Zusatz von Jodkalium entfernt.

Nach

$$C_6H_4{\cdot}OH{\cdot}CH_3 + 4\ Br = C_6H_2Br_2{\cdot}OH{\cdot}CH_3 + 2\ HBr$$

bzw. $$C_6H_4{\cdot}OH{\cdot}CH_3 + 6\ Br = C_6HBr_3{\cdot}OH{\cdot}CH_3 + 3\ HBr$$

ist ¼ o- oder p-Kresol bzw. $^1/_6$ m-Kresol = 1 Br = 1000 ccm n/1-Caporit.

2,7015 mg o- oder p-Kresol bzw. 1,8010 mg m-Kresol = 1 ccm n/10-Caporit.

Die Versuche wurden analog der bei Phenol angegebenen Bestimmungsweise durchgeführt.

o-und p-Kresol: Ein 30—60 mg o- oder p-Kresol enthaltendes Lösungsvolum wurde mit 1 g Bromkalium und etwa 25 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach Einpipettie-

---

[13]) Z. ang. Ch. (1899) 873, 897.
[14]) Arch. d. Ph. 264 (1926) 439.

ren von 25 ccm n/10-Caporit wurde die Flasche rasch geschlossen, sofort 1 g Jodkalium abgewogen und dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Nach 10—15 Minuten Stehdauer wurde das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat gemessen. Das vom Niederschlage hartnäckig festgehaltene Jod wurde durch einige am Ende der Titration zugesetzte Tropfen Chloroform der Bestimmung zugänglich gemacht.

m-Kresol: Ein etwa 20 mg m-Kresol enthaltendes Lösungsvolumen wurde mit 1 g Bromkalium und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach Zufließenlassen von 25 ccm n/10-Caporit wurde nach 10 Minuten Stehdauer dem Reaktionsgemisch 1 g Jodkalium zugesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde nach etwa 1 Minute mit n/10-Thiosulfat gemessen. Auch hier ist der Zusatz einiger Tropfen Chloroform am Ende der Titration notwendig.

angewandt	Bromierungsdauer	n/10-Caporit-Verbrauch	% Kresol
62,4 mg o-Kresol	¼ Min.	23,25 ccm	100,26
62,4 „ „	½ „	23,3 „	100,5
62,4 „ „	5 „	23,65 „	102,4
62,4 „ „	10 „	23,9 „	103,5
62,4 „ „	5 Std.	25,0 „	108,2
31,2 „ „	¼ Min.	11,7 „	101,3
31,2 „ „	30 „	12,75 „	110,4
31,2 „ „	7 Std.	17,3 „	146,4
48,27 mg p-Kresol	¼ Min.	17,87 „	100,0
48,27 „ „	½ „	17,85 „	99,9
48,27 „ „	10 „	18,9 „	105,8
48,27 „ „	60 „	19,2 „	107,4
20,02 mg m-Kresol	10 „	11,1 „	99,86
20,02 „ „	60 „	11,07 „	99,6

Versuche zur Bestimmung von Mangan·· als MnO_2.

Man schreibt den peroxydischen Niederschlägen von Manganosalzen mit Hypochlorit, Hypobromit, alkalischem Wasserstoffsuperoxyd u. dgl. gemeinhin die Formel des Mangan-IV-Oxyds bzw. entsprechenden Hydrates $MnO_2 \cdot H_2O$ zu. Meistens sind diese Fällungen aus alkalischem Medium aber mehr oder minder $Mn^{··}$-haltig, also Mischoxyde resp.

Manganomanganite. Titriert man die lege artis gesammelten Niederschläge in schwefelsaurer Jodkaliumlösung mit Thiosulfat, so findet man auch unter gleich gehaltenen Versuchsbedingungen immer etwas schwankende und auf MnO_2 berechnet gewöhnlich zu niedrig liegende Werte.

Ich machte einen erneuten Vorstoß, da ich einen Weg sah, von der umständlichen, auch beim sauren Chlorat-[15]) und Persulfat-[16])Verfahren nötigen Sonderung des Niederschlages vom Oxydationsmittel loszukommen. Man kann nämlich den Hypohalogenit-Ueberschuß durch Phenolwasser unschädlich machen, um dann nach Zusatz von saurer Jodkaliumlösung das durch MnO_2 abgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat zu messen.

Versuchsmaterial: 24,75%ige Manganosulfat - Lösung 10 ccm = 56,395 mg $Mn^{\cdot\cdot}$.

$$1\ Mn^{\cdot\cdot} = 1\ MnO_2 = 2\ J = 2\ Thio$$

$$2{,}7465\ mg\ Mn^{\cdot\cdot} = 1\ ccm\ n/10\text{-}Thio$$

I. 25 ccm n/10-Caporit mit etwa 30 ccm Wasser verdünnt wurden mit 1 g. Bromkalium versetzt. Nach Einpipettieren von 5 ccm der Versuchslösung wurden noch 5 ccm Natronlauge zugesetzt, der Hypobromit - Ueberschuß nach etwa 10 Minuten durch 5 ccm 5%igen Phenolwassers entfernt und der Mangan-Niederschlag durch Zugabe von 1 g Jodkalium und Säuerung mit verdünnter Salzsäure jodometrisch bestimmt. — Die Befunde schwankten von 80—95% des MnO_2-Sollwertes. Erhöhte Temperatur oder Stehdauer bis zu mehreren Stunden vor dem Phenolzusatz hatten keinen bessernden Einfluß.

II. Nach Vorbild des Volhard-Verfahrens wurde zur Meidung von Mangano-manganit-Bildung Zinksulfat zugesetzt. 5 bzw. 10 ccm Versuchslösung und 5 ccm Zinksulfatlösung (20%) wurden unter Umschwenken mit 25 ccm n/10-Caporit und 5 ccm Natronlauge (15%) versetzt. Der Hypochlorit-Ueberschuß wurde durch Phenolwasser weggenommen und weiter wie oben verfahren.

Befunde um 80—90% MnO_2.

---

[15]) Hampe, Ch. Ztg. 1883, 1104; 1885, 1083.
[16]) v. Knorre, Z. ang. Ch. 1901, 1149; 1903, 905.

	angewandt	n/10-Thio-Verbrauch	Befunde % MnO_2
I.	28,115 mg Mn	9,28 ccm	90,66
	„ „ „	8,50 „	83,03
	„ „ „	9,31 „	90,95
	„ „ „	9,51 „	92,9
	56,395 mg Mn	16,28 „	79,28
	„ „ „	16,66 „	81,13
	„ „ „	18,00 „	87,66
	„ „ „	16,46 „	80,16
II.			
	28,115 mg Mn	8,86 ccm	86,55
	„ „ „	8,32 „	81,28
	„ „ „	8,05 „	78,64
	56,395 mg Mn	16,19 ccm	78,85
	„ „ „	16,73 „	81,48
	„ „ „	17,53 „	85,37

III. Versuchsreihe mit Natriumhypobromit:

Nach F. Feigl und E. Fränkel[17]) führt die $Mn^{\cdot\cdot}$-Oxydation mit Hypobromit bei Anwesenheit von $Co^{\cdot\cdot}$-, $Cu^{\cdot\cdot}$- oder $Ni^{\cdot\cdot}$-Spuren in der Siedehitze bis zu merklicher Bildung von Permanganat.

a) Versuchsreihe bei Zimmertemperatur: 25 ccm n/10-Caporit wurden mit 3 ccm Natronlauge (15%) versetzt und unter Umschwenken eine Mischung aus 5 ccm Versuchslösung (= 56,965 mg Mn) und 0,2 mg Kobaltnitrat bzw. Kupfersulfat hinzugefügt. Nach Stehdauer unter häufigem, kräftigem Durchschütteln wurde der Hypobromit-Ueberschuß mit 10 ccm 5%igem Phenolwasser weggenommen und der Niederschlag jodometrisch bestimmt.

Zusatz	Stehdauer	Mn-Befund
$CuSO_4$	1 Std.	87—90,2 %
„	3 „	90—94 „
$Co(NO_3)_2$	bis 20 „	94,5—97,8 „
„	„ 48 „	94—99 „

b) Dieselbe alkalische Hypohalogenitlösung wurde bei etwa 95° mit der 0,2 mg Kupfersulfat enthaltenden Mangan-

[17]) Berl. Ber. 65 (1932) 539.

salzlösung versetzt, nochmals erhitzt und nach Abkühlung wie oben weiter behandelt.

angewandt	n/10-Thio-Verbrauch	Temperatur	% MnO_2
56,965 mg Mn	20,48 ccm	bis zum Sieden	98,74
„ „ „	20,63 „	2 Min. sieden	99,46
„ „ „	20,78 „	5 „ „	99,83

Die Kaltproben blieben farblos. Permanganat-Rosafarbe trat bei 2 Minuten langer Siededauer auf. Gleichzeitig wurden die Werte quantitativ. Man kann also sagen, es muß bis zu wahrnehmbarer Rötung erhitzt werden.

In weiterer Versuchsreihe wurde die Kupfersulfatmenge auf 0,5—1 mg erhöht und die den Manganoxyd-Niederschlag enthaltende Flüssigkeit 2 Minuten im Sieden gehalten. Nach Entfernung des Caporit-Ueberschusses durch etwa 5 ccm 5%iges Phenolwasser und Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur wurde durch tropfenweisen Zusatz von Phosphorsäure (25%) neutralisiert. Der Endpunkt der Neutralisation mußte durch Tüpfeln auf Lackmuspapier festgestellt werden. Dann säuerte ich nach Zusatz von 1—2 g Jodkalium mit 10 ccm Phosphorsäure an und titrierte das ausgeschiedene Jod sogleich mit n/10-Thiosulfat.

angewandt	$CuSO_4$	n/10-Thio-Verbrauch	% MnO_2	
56,395 mg Mn	0,5 mg	20,80 ccm	101,29	neutralisiert
„ „ „	0,5 „	22,12 „	107,73	„
„ „ „	1 „	19,53 „	95,11	„
„ „ „	1 „	19,99 „	97,35	„
„ „ „	1 „	20,57 „	100,18	„
„ „ „	1 „	19,20 „	93,51	nicht neutralis.
„ „ „	1 „	20,68 „	100,71	„ „
„ „ „	1 „	20,13 „	98,04	„ „

Die Ergebnisse waren auf keine Weise befriedigend. Ebensowenig analoge Versuchsreihen mit Nickel, Kobalt und Blei.

Zur Bestimmung des Chromi-Ions.

Eine im Prinzip sehr einfache Bestimmung von Chromisalzen beruht auf der Oxydation von Cr^{III} zu Cr^{VI} mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung und nachfolgender jodometrischer Messung des Chromates. Um die letzten Spuren überschüssigen Hydroperoxyds sicher zu entfernen, muß das Oxydationsgemisch aber auf etwa die Hälfte eingekocht werden. Das ist reichlich langwierig, da die Reaktionsvolumina meistens zu groß sind.

Es wurde versucht, einen Zeitgewinn zu erreichen, indem ich die $Cr^{'''}$-Oxydation mit alkalischer Hypochlorit- bzw. Hypobromit-Lösung bewerkstelligte und den Ueberschuß mit Phenolwasser wegnahm. — Die so erhaltenen Cr-Befunde waren wohl annähernd richtig, aber von unbefriedigender Konstanz.

Ich griff nun auf Wasserstoffperoxydlösung als Oxydans zurück und suchte den Ueberschuß hiervon durch Formalinzusatz zu zerstören. Nach O. Blank und H. Finkenbeiner[18]) reagieren Hydroperoxyd und Formaldehyd unter Wasserstoffentwicklung in folgender Weise:

$$2\,HCHO + H_2O_2 + 2\,NaOH = 2\,HCOONa + H_2 + 2\,H_2O.$$

Die bei Zimmertemperatur etwas träge Reaktion verläuft bei 80—100° in kurzer Zeit quantitativ. Formaldehyd ist damit acidimetrisch bestimmbar, indem man dessen Lösung mit H_2O_2-Ueberschuß und einem bekannten Volum von n/10- -n/1-Lauge in Reaktion versetzt, auf 70° anwärmt und nach Erkaltung den Laugenrest zurückmißt[19]).

Ich überzeugte mich, daß in gleicher Weise wie Formalin mit überschüssigem H_2O_2, so auch H_2O_2 mit überschüssigem Formalin in alkalischem Medium quantitativ reagiert. Eine verdünnte alkalische H_2O_2-Lösung mit Formaldehyd bis zu stechendem Geruch versetzt, auf ca. 90° angewärmt, dann abgekühlt, schwefelsauer gemacht und mit Jodkalium versetzt bleibt jodabscheidungsfrei und farblos. Daß sich reine Formaldehydlösung gegen Jod in saurer Lösung inaktiv verhält, ist bekannt.

---

[18]) Berl. Ber. 31, 2979.
[19]) J. Janisch; Apoth. Ztg. 1922, Nr. 12.

Die angewandte Chromisulfatlösung enthielt laut gravimetrischer Kontrollbestimmung 2,62415 g Cr im Liter.

10 bzw. 20 ccm dieser Lösung mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt wurden mit 10 ccm Natronlauge (15%) und 2 ccm Wasserstoffperoxydlösung (3%) versetzt und bis zum Auftreten chromatgelber Färbung erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Wasserstoffperoxydes durch 2—3 ccm Formalin bei ca. 90°, Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur, Verdünnen mit etwa 150 ccm Wasser, Zugabe von 1—2 g Jodkalium und Säuerung mit 15 bzw. 25 ccm verdünnter Schwefelsäure wurde das ausgeschiedene Jod gemessen.

angewandt	gefunden	%
26,2415 mg Cr	15,04 ccm n/10-Thio = 26,075 mg Cr	= 99,37%
26,2415 mg Cr	15,08 „ „ = 26,144 mg Cr	= 99,63%
52,483 mg Cr	30,07 „ „ = 52,131 mg Cr	= 99,33%
52,483 mg Cr	30,05 „ „ = 52,097 mg Cr	= 99,26%
52,483 mg Cr	30,10 „ „ = 52,184 mg Cr	= 99,43%

Wie auf Seite 33 näher dargelegt wird, läßt sich Wasserstoffperoxyd leicht durch alkalische Jodkaliumlösung zerstören. In weiterer Versuchsreihe wurde daher nach Oxydation mit alkalischer Wasserstoffperoxydlösung wie oben

a) Jodkalium zugesetzt, vom Feuer genommen und nach gewisser Stehdauer das Chromat jodometrisch bestimmt,

b) Jodkalium zugesetzt, 1—2 Minuten im Sieden gehalten, wobei zur besseren Gasentbindung öfters umgeschwenkt wurde, sogleich unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach Verdünnen und Säuerung das ausgeschiedene Jod titriert.

	angewandt	Stehdauer	n/10-Thio	%
a)	26,2415 mg Cr	1 Std.	13,19 ccm = 22,867 mg Cr	87,14%
	26,2415 mg Cr	2 Std.	13,60 ccm = 23,578 mg Cr	89,85%
	26,2415 mg Cr	3 Std.	14.87 ccm = 25,78 mg Cr	98,24%
	26,2415 mg Cr	12 Std.	14,99 ccm = 25,988 mg Cr	99,03%
	52,483 mg Cr	12 Std.	30,13 ccm = 52,236 mg Cr	99,53%
b)	26,2415 mg Cr	1 Min. sieden	15,07 ccm = 26,126 mg Cr	99,56%
	26,2415 mg Cr	2 Min. sieden	15,10 ccm = 26,179 mg Cr	99,76%
	52,483 mg Cr	1 Min. sieden	30,18 ccm = 52,323 mg Cr	99,69%
	52,483 mg Cr	2 Min. sieden	30,16 ccm = 52,288 mg Cr	99,63%

Bestimmungsvorschrift: Ein bis ca. 50 mg $Cr^{'''}$ enthaltendes Lösungsvolumen wird mit 10 ccm Natronlauge (15%) und 2—3 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3%) versetzt und erhitzt. Der chromatgelben Lösung fügt man ca. 2 g Jodkalium hinzu, hält 1—2 Minuten im Sieden, kühlt auf Zimmertemperatur ab, verdünnt mit etwa 150 ccm Wasser und titriert nach Säuerung mit 20—25 ccm verdünnter Schwefelsäure das ausgeschiedene Jod.

Zur Bestimmung von Rhodaniden.

Die Bestimmbarkeit des Rhodan-Ions mit Caporit nach

$$CNS' + 4\ OCl' + 2\ OH' = CNO' + SO_4'' + 4\ Cl' + H_2O$$

tat schon K. Jacobs dar (l. c.). Er schreibt: Die alkalisch gemachte Rhodanidlösung wird 5 Minuten mit n/10-Caporit stehen gelassen und „dann jodometrisch austitriert".

Dieser Passus bedarf präziserer Fassung.

Ich hatte in einigen Versuchen zur Rückmessung des überschüssigen Caporits ca. 0,5 g Jodkalium grobkristallin in das Reaktionsgemisch geworfen, dann mit Salzsäure gesäuert und umgeschwenkt. Es konnte so in den oberen Flüssigkeitsschichten Unterchlorigsäure bzw. Chlor auftreten, die nicht sofort auf Jodion treffen. Die Folge waren schwankende, bis zu 10% überhöhte Rhodanwerte.

Wurde das Caporit-Rhodangemisch zuerst gesäuert und hernach mit Jodkalium versetzt, so stiegen die Rhodanbefunde bis 30% über den Sollwert. Daraus erhellt, daß das jodfeste Cyanation überaus chlorempfindlich ist.

Vorgang:
$$HCNO + H_2O = NH_3 + CO_2$$
$$2\ NH_3 + 6\ Cl = N_2 + 3\ HCl$$

Die präzisierte Bestimmungsvorschrift für Rhodanid (ammonsalzfrei!) muß also lauten:

25 ccm n/10-Caporit, einige ccm verdünnte Natronlauge und ein bis 0,7 mg CNS' enthaltendes Flüssigkeitsvolumen werden gemischt. Nach 5 Minuten setzt man ½ g Jodkalium zu, schwenkt bis zur Lösung um, salzsäuert und titriert mit n/10-Thiosulfat (1 ccm n/10-Thio = 0,726 mg CyS'.).

Stehdauer	n/10-Caporit-Verbrauch	Soll: 11,19 ccm = 100%
30 Min.	11,20 ccm	100,09%
15 „	11,18 „	99,91 „
5 „	11,19 „	100 „
2 „	11,19 „	100 „

Zur Wasserstoffperoxyd-Bestimmung D.A.B.

Die Arzneibuchvorschrift lautet:

„10 g Wasserstoffperoxyd-Lösung werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser Lösung werden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Jodkaliumlösung (1+9) versetzt und die Mischung in einem verschlossenen Glase ½ Stunde lang stehen gelassen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods . . .“ u.s.w.

Hierzu gingen aus der pharmazeutischen Praxis Beanstandungen ein, wonach schwankende und oft zu niedrige Werte gefunden wurden. Da das Verfahren unzweifelhaft exakt ist, variierte ich zur Ergründung der Fehlermöglichkeiten die Versuchsbedingungen. Dabei ergab sich, daß es durchaus nötig ist zu säuern, ehe der Jodkalium-Zusatz erfolgt. Bei umgekehrter Zusatzfolge wird um so weniger H_2O_2 gefunden, je länger mit der Säuerung gezögert wird.

Bestimmung von zwei Handelssorten; Agentienmengen nach D.A.B.:

	Sorte M.	Sorte H
H_2O_2-Gehalt nach D.A.B.:	3,07%	3,16%
Säuerung 0 Min. nach KJ-Zusatz	3,07%	3,16%
„ 10 „ „ „ „	0,16 „	0,35 „
„ 20 „ „ „ „	0,13 „	0,25 „
„ 30 „ „ „ „	0,12 „	0,23 „
„ 60 „ „ „ „	0,12 „	0,23 „
„ 120 „ „ „ „	0,12 „	0,23 „

In KJ-haltiger Wasserstoffperoxydlösung, die durch einen Tropfen Natronlauge eben alkalisch gemacht war, vollzog sich der Schwund noch rascher:

		M.	H.
Säuerung und Titration nach	0 Min.	3,07%	3,16%
	20 „	0,08 „	0,02 „
	30 „	0,02 „	0,02 „
	60 „	0,008 „	— „

Der Umsetzungsvorgang zwischen Jodkalium und Wasserstoffperoxyd erhellt aus der leicht erkennbaren Gasentwicklung, d. h. Sauerstoffentbindung. Es liegt folgende gekoppelte Reaktion vor:

1) $KJ + H_2O_2 = KJO + H_2O$
2) $KJO + H_2O_2 = KJ + H_2O + O_2$

Reaktion 1 verläuft sehr träge, Reaktion 2 momentan, wie die rasche Bestimmbarkeit von H_2O_2 mit Jod in alkalischer Lösung[20]) dartut.

Nach Noyes und Scott[21]) ist auch die Reaktion von H_2O_2 mit Jodwasserstoff bzw. saurer Jodkaliumlösung

$$H_2O_2 + 2\ HJ = 2\ J + 2\ H_2O$$

aufzulösen nach

$$H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$$
$$JO' + 2\ H' + J' = H_2O + J_2.$$

Ergebnis: Im Arzneibuchtext zur jodometrischen H_2O_2-Bestimmung bleibt schärfer zu betonen, daß die Säuerung dem Jodkaliumzusatz vorausgehen **muß.**

Zur jodometrischen Persulfat-Bestimmung.

Eine Orientierung zeigte, daß sich Persulfat gegen Caporitlösung inaktiv verhält. Mancherlei Versuchsreihen, das Persulfat zu intermediärer Wasserstoffperoxyd-Abspaltung zu bringen, schlugen fehl.

Die erforderlichen Persulfat-Kontrollbestimmungen führte ich jodometrisch aus, teils nach E. Rupp[22]) durch zweistündige Einwirkung von saurer Jodkaliumlösung bei Zimmer-

[20]) Rupp und Mielck Arch. d. Ph. 245 (1907) 5.
[21]) Z. f. phys. Ch. (1895) 18, 118; (1896) 19, 102.
[22]) Arch. d. Ph. 238 (1900) 157.

temperatur, teils nach E. Müller[23]) durch kurzdauernde Erhitzung mit alkalischer Jodkaliumlösung. Im letzteren Fall wird das Jodid zu Jodat oxydiert und nach Säuerung das abgespaltene Jod gleichfalls mit n/10-Thiosulfat gemessen.

Das jüngere Verfahren von E. Müller bietet einen beträchtlichen Zeitgewinn, aber es ergab sich, daß Ammonpersulfat bzw. technisches Kalium- und Natriumpersulfat, das nicht selten ammonsalzhaltig ist, dabei zu niedrige Werte liefert.

Versuchsreihe: 10 ccm 1,5%iger Kaliumpersulfatlösung, mit und ohne Zusatz von Ammonsulfat bestimmt, erforderten

			Ammonsalz
nach RUPP			
11,12 ccm	n/10-Thio	= 100 %	0 g
11,11 „	„ „	= 99,91%	0,2 g
11,11 „	„ „	= 99,91%	0,5 g
11,14 „	„ „	= 100,27%	1,0 g
11,12 „	„ „	= 100 %	2,0 g
nach MUELLER			
11,13 ccm	n/10-Thio	= 100 %	0 g
10,87 „	„ „	= 97,68%	0,2 g
10,51 „	„ „	= 94,43%	0,5 g
10,47 „	„ „	= 94,07%	1,0 g
10,15 „	„ „	= 91,19%	2,0 g

20 ccm einer reinen Ammonpersulfatlösung zeigten

nach Rupp einen Verbrauch v.	14,44 ccm	n/10-Thio	= 100 %
„ Müller „ „	11,64 „	„ „	= 80,61%
	6,88 „	„ „	= 46,26%

Die trotz gleicher Bedingungen differierenden Unterwerte sind offenbar so zu erklären, daß bei der über Hypojodit gehenden Jodatbildung ein Teil des ersteren vom Ammoniak abgefangen und reduziert wird. Hypojodit bzw. alkalische Jodlösung oxydiert ja ähnlich wie Bromlauge Ammoniak teilweise zu Stickstoff.

---

[23]) Z. anal. Ch. 52 (1913) 299.

Meine Erfahrungen finden ihre Bestätigung durch eine Veröffentlichung von I. H. van der Meulen[24]), die vor dem Druck meiner Arbeit in der Zeitschrift für analytische Chemie erschienen ist.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß die jodometrische Persulfat-Bestimmung in ammonsalzfreier Lösung raschestens nach E. Müller angestellt wird, für ammonsalzhaltige Präparate aber die Umsetzung mit saurer Jodkaliumlösung das exaktere Verfahren bleibt.

---

[24]) Z. anal. Ch. 88 (1932) 173.

Lebenslauf.

Ich bin am 19. April 1902 als Sohn des Verwaltungs-Oberinspektors Paul Müller und seiner Ehefrau Luzie geb. Pasbrich in Breslau geboren. Nach Besuch der humanistischen Abteilung des St. Elisabeth-Gymnasiums Breslau wandte ich mich mit Unterprimareife dem Apothekerberufe zu. Nach der vorgeschriebenen praktischen Ausbildung in Breslau, Brieg, Königstein/Elbe studierte ich vom Wintersemester 1924/25 bis Sommersemester 1926 an der Universität Breslau Pharmazie und bestand Oktober 1926 das pharmazeutische Staatsexamen. Nach anschließender praktischer Tätigkeit in verschiedenen Apotheken Sachsens und Schlesiens erhielt ich am 1. November 1928 die Approbation als Apotheker. Neben weiterer Apothekenpraxis bereitete ich mich durch Selbststudium auf das Abitur vor und bestand am 1. April 1930 als Extraneer vor dem Staatlichen Prüfungsausschuß Breslau die Reifeprüfung einer Oberrealschule. Vom Sommersemester 1930 ab studierte ich zwecks weiterer Ausbildung an der Universität Breslau weiter und begann nach Ablegung der Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker am 9. Februar 1931 mit der Anfertigung vorliegender Dissertation.